#### TRANSPARENT MOLDING

Publication number: JP62089902 (A)
Publication date: 1987-04-24

Inventor(s):

MORI KAORU; SHIMOYAMA NAOKI; TANIGUCHI TAKASHI

Applicant(s): TORAY INDUSTRIES

Classification:

- international:

G02C7/02; C08G59/00; C08G59/18; C08G59/40; C08J7/04; C08L63/00; C09D163/00; G02B1/04; G02B1/11; G02C7/02; C08G59/00; C08J7/00; C08L63/00; C09D163/00; G02B1/04; G02B1/10; (IPC1-7): C08G59/18; C08G59/40; C09D3/58;

G02B1/04

- European:

Application number: JP19860024870 19860206

Priority number(s): JP19850056114 19850322; JP19850058513 19850325;

JP19850089461 19850425; JP19850132813 19850618

#### Abstract of JP 62089902 (A)

PURPOSE: To improve wear resistance, impact resistance, chemical resistance, flexibility and heat resistance by coating a cured transparent film consisting of a compsn. contg. a multifunctional epoxy resin and pulverized antimony oxide particle in a specific org. silicon compd. and/or the hydrolyzate thereof on the surface of a transparent base body. CONSTITUTION: The cured transparent film consisting of the compsn. contg. 10-300pts.wt. multifunctional epoxy resin having an arom. ring and/or aliphat. ring and 25-800pts.wt. pulverized antimony oxide particle having preferably 5-100mmu average particle size in 100pts.wt. org. silicon compd. and/or the hydrolyzate thereof expressed by the formula (I) is coated on the surface of the transparent base body.; The concrete representative example of the org. silicon compd. and/or the hydrolyzate thereof expressed by the formula (I) includes methyl silicate, ethyl silicate, etc. The transparent base body is preferably plastic having the arom, ring at the main chain and/or side chain and having >=1.55 refractive index. Antimony pentaoxide is preferably used in terms of toxicity, etc., for the pulverized antimony oxide particle. The representative example of the multifunctional epoxy resin includes the resins expressed by the formulas (II)-(IV).

R 1 代 2 S.1 (OR 3) (43-5) (1) (ま中央2、 R 3 は多々アルギル製、アルケエル製、アリール器、またリハロケン類、エポー対製、グリンドキン晶、アミノ製、メルカフト量、メタクリルボギン構造のロジアノ関係有する成化が基格が多さばれる「借収出であり、日1、民で自動れる対理をあるでも異様であってもよい。、民\*3 は別を対象を終る形が、まちよびもはりまたは10 または10 またままれる。

Also published as:

**園 JP7007123 (B)** 

JP1979240 (C)

- ( ごこで名はダリシタが和。 () 、 (n) - (n) く のよ | おれ : (4 0 ~ 1.5 の質質) 。

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

# ⑲ 日本国特許庁(JP)

# ⑩ 公開特許公報(A) 昭62-89902

၍Int_Cl.⁴		識別記号	庁内整理番号		43公開	昭和62年(198	37) 4月24日
G 02 B C 08 G	1/04 59/18	NKV	7915-2H B-6561-4 J				
	59/40 3/58	NKB PJP	A-6561-4J 6516-4J	審査請求	未請求	発明の数 2	(全15頁)

②特 願 昭61-24870

20出 願 昭61(1986)2月6日

優先権主張 @昭60(1985)3月22日39日本(JP)39特願 昭60-56114

③昭60(1985)3月25日39日本(JP)③特願 昭60-58513

②昭60(1985)4月25日③日本(JP)③特願 昭60−89461

發昭60(1985)6月18日發日本(JP)動特願 昭60-132813

⑫発 明 者 森 薫 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑫発 明 者 下 山 直 樹 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

砂発明者谷口 孝 大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

①出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

### 明細書

- 1. 発明の名称 透明成形体
- 2. 特許請求の範囲
- (1) 透明基体の表面に下記一般式(【)で表われる有機ケイ素のおおびがまたはそのかまたはが、方面のででである。 分解物100重量部に対し、芳香環および・100 は脂肪族環を有する多官能エポキシ樹脂が10~ 300 の重量部および平均粒子径が1~200 の酸化アン飲粒子が25~800重量部を含する組成物からなる硬化透明膜が被覆されてなる。

R 1 R 2 S i (OR 3) 4-a-b (I) (式中R 1、R 2 は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水素基から選ばれる 1 種以上であり、R 1、R 2 はそれぞれ同種であってもよい。、R 3 は加水分解性基であり、a および b は O または 1 である)

- (2) 透明基体がプラスチックである特許請求の 範囲第(1)項記載の透明成形体。
- (3) プラスチックの屈折率が1.54~1.7 Oである特許請求の範囲第(2)項記載の透明成形体。
- (4) 透明基体が無機セラミックスである特許請求の範囲第(1)項記載の透明成形体。
- (5) 表面の少なくとも1部に透明導電膜を有する無機セラミックスである特許請求の範囲第(4)項記載の透明成形体。
- (6) 酸化アンチモン微粒子が五酸化アンチモン である特許請求の範囲第(1)項記載の透明成形体。
- (7) 透明基体がハロゲン原子(フッタを除く)を含むプラスチックである特許請求の範囲第(1)項記載の透明成形体。
- (8) 硬化透明膜が遷移金属化合物および/またはその反応生成物を有する特許請求の範囲第(1)項記載の透明成形体。
- (9) 選移金属化合物および/またはその反応生成物がCu、Ni、Mn、Co、Feから選ばれる少なくとも一種以上の金属キレート化合物であ

る特許請求の範囲第(8)項記載の透明成形体。

(10) 遷移金属化合物および/またはその反応生成物が一重項酸素クエンチャーとしての機能を有しているものである特許請求の範囲第(9)項記載の透明成形体。

R 1 R 2 S i (OR 3) 4-a-b (I) (式中R 1、R 2 は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水素基から選ばれる 1 種以上であり、R 1、R 2 は

薬品性、可廃性、耐熱性、耐光性、耐候性などに 優れ、染色品については、その耐光堅牢性が良好 な眼鏡用レンズ、カメラ用レンズなどの光学用に 適した透明成形体に関するものである。

### [ 従来技術]

前者の傷つき易さの欠点を改良しようとする試 みはすでに数多く提案されている。例えばプラス それぞれ同種であっても異種であってもよい。、 $R^3$  は加水分解性基であり、a および D は O または 1 である)

② 無機酸化物がSiO2、Al2O3、Yb2O3、ZrO2から選ばれた少なくとも一種以上を含む特許請求の範囲第(1)項記載の透明成形体。

(3) 無機物からなる透明膜が2層以上の多層膜である特許請求の範囲第(11)項記載の透明成形体。

(4) 無機物からなる透明膜が反射防止膜である 特許請求の範囲第(11)項記載の透明成形体。

(5) 透明成形体が光学用物品である特許請求の 範囲第(11)項記載の成形体。

⑩ 光学用物品が眼鏡用レンズである特許請求 の範囲第10項記載の透明成形体。

(f) 無機酸化物からなる透明膜が真空蒸替にて成形されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第(11)項記載の透明成形体。

3. 発明の詳細な説明

「発明の技術分野」

本発明は耐すり傷性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐

チック基材表面にSiO,などの無機物を真空蒸 替により被覆する方法(特開昭58-20403 1号公報)やプラスチック基材の表面にポリオル ガノシラン系ハードコート膜やアクリル系ハード コート膜を設ける方法(USP3,986,99 7、USP4, 211, 823、特開昭57-1 68922号公報、特開昭59-38262号公 報、特開昭59-51908号公報、特開昭59 -51954号公報、特開昭59-78240号 公報、特閒昭59-89368号公報、特閒昭5 9-102964号公報、特開昭59-1095 28号公報、特閒昭59-120663号公報、 特開昭59-155437号公報、特開昭59-174629号公報、特開昭59-193969 号公報、特開昭59-204669号公報)が開 示されている。一方後者の欠点すなわちマイナス の高度数レンズにおいてと端部が著しく厚くなり 見栄えが悪い点の改良を目的に近年はプラスチッ ク基材の屈折率を上げることが検討され多くの提 察がなされている(特公昭58-17527号公

報、特公昭 5 8 - 1 4 4 4 9 号公報、特別昭 5 7 - 2 8 1 1 7 号公報、特別昭 5 7 - 5 4 9 0 1 号公報、特別昭 5 7 - 1 0 4 9 0 1 号公報、特別昭 5 7 - 1 0 4 9 0 1 号公報、特別昭 5 8 - 1 8 6 0 2 号公報、特別昭 5 8 - 7 2 1 0 1 号公報、特別昭 5 9 - 8 7 1 2 4 号公報、特別昭 5 9 - 9 3 7 0 8 号公報、特別昭 5 9 - 9 6 1 0 9 号公報)。

前記従来技術であるSiO2などの無機物の真空蒸着による表面硬度の改良は高硬度である反面、基材との密着性、耐熱性、耐衝撃性、耐熱水性、耐光性などを低下させる大きな問題がある。またプラスチックレンズの有する特徴のひとつである染色性を無くするといった重大な欠点もある。

特別昭59-38262号公報、特別昭59-51908号公報などに開示されているシラン系 およびアクリル系のハードコート膜を設ける技術 は耐熱性、耐衝撃性、染色性に優れる反面、膜厚 を均一にコントロールすることは困難であり、屈 折率が1.55以上の基材に適用すると、従来か ら用いられてきた屈折率が1.55未満のプラス

防止膜をコートする方法が開示されている。

特問昭56-113101号公報に開示されている技術は、高硬度で反射防止性を有している反面、密替性、耐熱性、耐衝撃性、耐熱水性、耐候性などを低下させ大きな問題である。

特開昭59-48702号公報、特開昭59-78301号公報、特開昭59-78304号公報に開示されている技術は、反射防止性を有する 反面、基材に対する密着性が不充分で傷が深く、 かつ太く発生し使用上において大きな欠点を有す る。さらには水、アルコールなどに浸されやすい、 熱水浸漬後の密着性、耐候密替性などに大きな問 題がある。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明者らは、上記の問題点を解決するために 鋭意検討した結果、以下に述べる本発明に到達し た。

すなわち本発明は耐すり傷性、耐摩耗性、耐衝 撃性、耐薬品性、可撓性、耐熱性、耐光性、耐候 性、染色性などに優れ、染色品についてはその耐

またプラスチックの表面硬度と反射防止性の両者を向上、改良する目的でプラスチック基材上に1ミクロン前後のSiのを真空蒸着により被覆し、さらにその上に多層膜の反射防止膜をコートする方法が開示されている。(特開昭 5 6 - 1 1 3 1 0 1 号公報)。

さらには特開昭59-48702号公報、特別昭59-78301号公報、特別昭59-783 04号公報にはプラスチック基材の表面にポリオルガノシラン系ハードコート膜あるいは、エポキシ樹脂硬化膜を施した上に、無機物からなる反射

光堅牢度が良好な透明成形体を提供するものである。さらに他の目的としては芳香環やハロゲスステックに干渉輪による外観不良を生じることなが記の特性を付与することができる透明成他の目的は提供するものである。また、本発明の他の目的は耐久性、耐熱性を有する反射防止性に優れた透明成形体を提供するにある。

[問題点を解決するための手段]

すなわち本発明の第1の発明は、次の構成から なる。

透明基体の表面に下記一般式(I)で表わされる有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物100重量部に対し、芳香環および/または脂肪族環を有する多官能エポキシ樹脂が10~300重量部および平均粒子径が1~200mμの酸化アンチモン做粒子が25~800重量部を含有する組成物からなる硬化透明膜が被覆されてなる透明成形体に関するものである。

 $R_1^2R_2^2Si(OR_3)_{4-(a+b)}$  (1)

(式中R1、R2は各々アルキル基、アルケニル 基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、 グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタ クリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水 素基から選ばれる1種以上であり、R1、R2は それぞれ同種であっても異種であってもよい。、 R3は加水分解性基であり、aおよびbは0また は1である。)

さらに好ましくは、前記組成物中に遷移金属化合物および/またはその反応生成物が含有されてなる透明膜が被覆されてなる透明成形体に関するものである。

また第2の発明は透明基体の表面に前記第1の 発明あるいは第1の発明からなる硬化透明被膜を 設けた上に無機酸化物からなる透明膜が被覆され てなることを特徴とする透明成形体に関するもの である。

本発明は光学用に適した透明成形体に関するものであって透明基体の表面に (A) 下記一般式 (【)で表わされる有機ケイ素化合物および/ま

ールAのジ(メタ)アクリレートポリマーおよび その共重合体、(ハロゲン化)ピスフェノールA のウレタン変性ジ(メタ)アクリレートポリマー およびその共重合体などが好まし使用される。 特に光の干渉効果による虹発生の防止という点から 基材の屈折率が1.55以上のものに好まり鎖に 芳香環を有し、かつ屈折率が1.55以上のプラ スチックへの適用が好ましい。

ここで主鎖および/または側鎖に芳香環を有し、かつ屈折率が1.55以上の樹脂とは、例えば下記一般式(Ⅱ)で示されるスチレン誘導体の重合体

$$CH_2 = CH$$

$$(R')_C \qquad (I)$$

(ここで、R'はフッ素を除くハロゲン基、メ チル基、エチル基、メトキシ基、アミノ基、ニト ロ基、フェニル基、フェノキシ基を表わし、Cは ○~5の整数であり、C≥2の時、R'は同種で たはその加水分解物100重量部に対し、(B) 芳香環および/または脂肪族環を有する多官能エポキシ樹脂が10~300重量部および(C)平均粒子径が1~200 mμの酸化アンチモン微粒子が25~800重量部を含有する組成物からなる硬化透明膜が被覆されてなる透明成形体およびその製造法に関するものである。

R 1 R 2 S i (OR3) 4-(a+b) (I) (式中R1、R2は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水素基から選ばれる1種以上であり、R1、R2は同種であっても異種であってもよい。、R3ば加水分解性基であり、aおよびbはOまたは1である。)

本発明における透明基体としては無機ガラス、各種プラスチック、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート、ジエチレングリコールピスアリルカーボネートポリマー、(ハロゲン化)ピスフェノ

あっても、異種であってもよい)、フェノールま たは各種置換フェノール、あるいはそれらのエチ レンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物の (メタ)アクリル酸エステル類の重合体、ビスフ ェノールまたは置換ビスフェノールあるいはそれ らのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド 付加物の(メタ)アクリル酸エステル類やジ(メ タ)アクリル酸エステル類の重合体、さらには水 酸基を有するモノ(メタ)アクリル酸エステル類 と各種イソシアネート化合物との付加反応物の重 合体、ビフェニル骨格を有する(メタ)アクリル 酸エステル類またはジ(メタ)アクリル酸エステ ル類の重合体、ベンジルアルコールまたは各種躍 換ベンジルアルコール類の(メタ)アクリル酸エ ステル類の重合体、ジビニルベンゼンまたは各種 置換ジビニルベンゼン類の重合体、さらにはビス フェノールA型エポキシ樹脂、ピスフェノールF 型エポキシ樹脂などがその具体例として挙げられ るが、芳香環を有する屈折率が1.55以上の樹 脂であれば特に限定されることなく好ましく用い られる。またこれらの芳香環を有するモノマーと 共重合可能な芳香環を有しないモノマーとの共重 合体樹脂であっても、その重合体の屈折率が1. 55以上有するものであれば同様に好ましいもの である。

トキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラ ン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブ トキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチ ルトリェトキシシラン、ビニルトリメトキシシラ ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセ トキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラ ン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリ エトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 アークロロプロピルトリメトキシシラン、アーク ロロプロピルトリエトキシシラン、アークロロプ ロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロ プロピルトリメトキシシラン、アーメタクリルオ キシプロピルトリメトキシシラン、アーアミノブ ロピルトリメトキシシラン、アーアミノプロピル トリエトキシシラン、アーメルカプトプロピルト リメトキシシラン、アーメルカプトプロピルトリ エトキシシラン、N-B-(アミノエチル)ード -アミノプロピルトリメトキシシラン、β-シア ノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノ キシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、

クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシ メチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチル トリエトキシシラン、αーグリシドキシエチルト リメトキシシラン、αーグリシドキシエチルトリ エトキシシラン、βーグリシドキシエチルトリメ · トキシシラン、β - グリシドキシエチルトリエト キシシラン、α-グリシドキシプロピルトリメト キシシラン、αーグリシドキシプロピルトリエト キシシラン、βーグリシドキシプロピルトリメト キシシラン、βーグリシドキシプロピルトリエト キシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメト キシシラン、アーグリシドキシプロピルトリエト キシシラン、アーグリシドキシプロピルトリプロ ポキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリブ トキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメ トキシエトキシシラン、アーグリシドキシプロピ ルトリフェノキシシラン、αーグリシドキシブチ ルトリメトキシシラン、α-グリシドキシブチル トリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルト リメトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリ エトキシシラン、アーグリシドキシブチルトリメ トキシシラン、アーグリシドキシブチルトリエト キシシラン、δーグリシドキシブチルトリメトキ シシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシ シラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル トリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキ シル)メチルトリエトキシシラン、βー(3,4-エ ポキシシクロヘキシル〉エチルトリメトキシシラ ン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル トリエトキシシラン、β-(3.4-エポキシシクロ ヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、βー (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプト キシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシ シラン、ァー(3,4-エポキシシクロヘキシル)プ ロピルトリメトキシシラン、アー(3,4-エポキシ シクロヘキシル) プロピルトリエトキシシラン、 δ-(3,4-エポキシシクロヘキシル) プチルトリ 

シル)プチルトリエトキシシランなどのトリアル コキシシラン、トリアシルオキシシランまたはト リフェノキシシラン類またはその加水分解物およ びジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジ メトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フ ェニルメチルジエトキシシラン、アークロロプロ ピルメチルジメトキシシラン、アークロロプロピ ルメチルジェトキシシラン、ジメチルジアセトキ シシラン、アーメタクリルオキシプロピルメチル ジメトキシシラン、アーメタクリルオキシプロピ ルメチルジェトキシシラン、アーメルカプトプロ ピルメチルジメトキシシラン、アーメルカプトプ ロピルメチルジエトキシシラン、アーアミノプロ ピルメチルジメトキシシラン、アーアミノプロピ ルメチルジェトキシシラン、メチルビニルジメト キシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グ リシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリ シドキシメチルメチルジエトキシシラン、αーグ リシドキシエチルメチルジメトキシシラン、αー グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、β

ーグリシドキシェチルメチルジメトキシシラン、 β-グリシドキシェチルメチルジェトキシシラン、 α-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラ ン、αーグリシドキシプロピルメチルジエトキシ シラン、β-グリシドキシプロピルメチルジメト キシシラン、βーグリシドキシプロピルメチルジ エトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチ ルジメトキシシラン、アーグリシドキシプロピル メチルジェトキシシラン、アーグリシドキシプロ ピルメチルジプロポキシシラン、アーグリシドキ シプロピルメチルジプトキシシラン、アーグリシ ドキシプロピルメチルジメトキシエトキシシラン、 アーグリシドキシプロピルメチルジフェノキシシ ラン、ァーグリシドキシプロピルエチルジメトキ シシラン、アーグリシドキシプロピルエチルジエ トキシシラン、ァーグリシドキシプロピルエチル ジプロポキシシラン、アーグリシドキシプロピル ビニルジメトキシシラン、アーグリシドキシプロ ピルビニルジエトキシシラン、アーグリシドキシ プロピルフェニルジメトキシシラン、アーグリシ

ドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、など ジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン 類またはその加水分解物がその例である。

これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以上添加することも可能である。とくに染色性付与の目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適である。

これらの有機ケイ素化合物はキュア温度を下げ、 硬化をより進行させるためには加水分解して使用 することが好ましい。

加水分解は純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、慢拌することによってとれるの添加量を調節することによって加水分解の度合をコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、一般式(I)の加水分解性基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で特に好ましい。

加水分解に際しては、アルコール等が生成してくるので、無溶媒で加水分解することが可能であ

るが、加水分解をさらに均一に行なう目的で有機 ケイ素化合物と溶媒を混合した後、加水分解を行 なうことも可能である。また目的に応じて加水分 解後のアルコール等を加熱および/または減圧下 に適当量除去して使用することも可能であるし、 その後に適当な溶媒を添加することも可能である。 これらの溶媒としてはアルコール、エステル、エ ーテル、ケトン、ハロゲン化炭化水素あるいはト ルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの溶 媒が挙げられる。またこれらの溶媒は必要に応じ て2種以上の混合溶媒として使用することも可能 である。また、目的に応じて加水分解反応を促進 し、さらに予備縮合等の反応を進めるために室温 以上に加熱することも可能であるし、予備縮合を 抑えるために加水分解温度を室温以下に下げて行 なうことも可能であることは言うまでもない。

本発明における平均粒子径 1~200 mμの酸化アンチモン微粒子としては三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンの水および/またはアルコールなどの有機溶媒にコロイド状に分散

させた酸化アンチモンソルが具体的な例として挙げられる。本発明の目的のためには平均粒子径りであるが、好ましてである。本発明のものが使用されるが、好ましてである。本のではないではない。また事性などの点から五酸化アンチモンが好ましく使用される。

また酸化アンチモン微粒子の分散性を改良する ために各種の界面活性剤やアミンを添加してあっ ても何ら問題はない。さらには酸化アンチモン微 粒子を酸化ジルコンなどの他の無機酸化物で被**習** されていてもよい。

本発明における芳香環および/または脂肪族環を有する多官能エポキシ樹脂の代表的な例を挙げると下記一般式(II)、(IV)および(V)で示されるエポキシ樹脂を挙げることができる。

有機ケイ素樹脂硬化剤などが使用される。

ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、 例えば一般式 $A \vdash X_n Y_{3-n}$  で示されるアルミニ ウムキレート化合物である。

ただし式中

XはOL(Lは低級アルキル基)、Yは一般式 M¹COCH2COM2(M¹、M²はいずれも 低級アルキル基)で示される化合物に由来する配 位子および一般式

M<sup>3</sup>COCH<sub>2</sub>COOM<sup>4</sup> (M<sup>3</sup>, M<sup>4</sup> はいずれ

$$\begin{array}{c} \text{R} \leftarrow 0 - \bigcirc \\ \stackrel{\leftarrow}{\circ} \stackrel{\leftarrow}{\circ} \stackrel{\leftarrow}{\circ} - \bigcirc \\ \stackrel{\leftarrow}{\circ} -$$

$$R + (0 - CH - CH_3)_{n_1} O \bigcirc CH_3$$

$$CH_3$$

(ここでRはグリシジル基、I、m、 $n_1$ 、および $n_2$ は $0\sim15$ の整数)。

一般式(Ⅱ)、(Ⅳ)および(Ⅴ)で表わされるエポキシ樹脂におけるエポキシ当量としてはとくに限定されないが、他成分との相溶性、取り扱い易さなどの観点から400以下のものが好ましく使用される。

本発明の被膜形成時に使用されるコーティング 組成物には、硬化促進、低温硬化などを可能とす る目的で各種の硬化剤が併用可能である。硬化剤 としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種

も低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、 n は 0 、1 または 2 である。

本発明の硬化削として特に有用な一般式 AIXn Y3-n で示されるアルミニウムキレがの AIXn Y3-n で示されるアルミニウムキがが Aを極の化合物をあげ得るが、各種の化合物をはとのでは、 安定性、硬化触媒と アルシート ステセチアセテート アルミニウムージー N アセチアセテート ステー アルミニウムージー N アセチアセテート ステー アルミニウムージー N アセチアセテート ステー アルミニウムージー N アセテート ステー アルミニウムージー N アセテート ステー で と である。 これらは 2種以上を混合して使用する。 これらは 2種以上を混合して使用する。 これらは 2種以上を混合して使用する。 これらは 2種以上を混合して使用する。

次に本発明組成物から得られる被膜は各種染料、 とくに分散染料にて容易に染色が可能であるが、 染色品の耐光堅牢度を向上させる目的から各種の 遷移金属化合物またはその反応生成物の添加され ていることが好ましい。

これらの金属化合物の具体的な例としては、例 えばアセチルアセトナート金属塩、ビスジチオー ルーαージケトン金属塩、ビスフェニルチオール 金属塩、ビスフェニルジチオール金属塩、チオカ テコール金属塩、ジチオカルバミン酸金属塩、サ リチルアルデヒドオキシム金属塩、チオビスフェ ノレート金属塩、亜ホスホン酸金属塩が挙げられ る。中でもアセチルアセトナートキレート化合物 が塗料中での安定性が良好であり好ましく用いら れる。これらの遷移金属化合物の添加量としては、 透明成形体の用途、希釈溶剤の種類や他成分の種 類により実験的に定められるべきであるが、溶解 性、塗膜の白化などの点から生成塗膜中に〇.〇 〇1~10重量%の範囲で好ましく用いられる。 〇. 〇〇1重量%より少ないと添加の効果が得ら れず10重量%以上の添加は塗膜のくもりが激し く好ましくない。またこれら避移金属化合物は塗 膜生成途中に何らかの化学変化によって金属の結 合形態が変化しても何ら問題はないが、より大き な効果を得るためにはキレート化合物として塗膜

成分の各成分の含まれる登は(A) 1000重量部に対して(B) 10~300重量であることが必要である。すなわち、(B) 成分が10重量部とり少ない場合には染色性不良、反射干渉縞発生などの問題がが得られない。一方、(C) 成分が25重量部の間のよりの問題があり、800重量部を越えるとへ一ズが高くなり、

本発明における透明基体の表面に被覆される硬

化透明膜に含まれる(A)、(B)および(C)

中に含まれていることが好ましい。

なお、本発明における有機ケイ素化合物の固形 分は一般式  $R_a^1 R_b^2 S$  i  $(OR^3)_{4-a-b}$  において、 $R_a^1 R_b^2 S$  i  $O_{(4-a-b)/2}$  として計算される。

透明性が低下し、表面にクラックが発生する、さ

らには密着性不良などの問題がある。

本発明の被膜形成時に使用されるコーティング 組成物には、塗布時におけるフローを向上させ、 塗膜の平滑性を向上させて塗膜表面の摩擦係数を

さらに耐候性を向上させる目的で紫外線吸収削 または耐熱劣化向上法として酸化防止剤を添加す ることも容易に可能である。

本発明の被膜は、前記コーティング組成物を硬化させることによって得られるが硬化は加熱処理することによって行なわれる。なお、加熱温度は従来のコーティング組成物の場合よりもかなり広範囲で使用でき、50~250℃で充分に良好な結果が得られる。

本発明の透明基体上に塗布される被膜の塗布手段としては、刷毛塗り、浸渍塗り、ロール塗り、

スプレー塗装、スピン塗装、流し塗りなどの通常 行なわれる塗布方法が容易に使用可能である。

本発明におけるコーティング組成物の塗布にあたっては、清浄化、密替性、耐水性等の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段であり、とくに好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、薬品処理などが挙げられる。

前記の活性化ガス処理とは、常圧もしくは減圧 下において生成するイオン、電子あるいは励起さ れた気体である。これらの活性化ガスを生成させ る方法としては、例えばコロナ放電、減圧下での 直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による 高電圧放電などによるものである。

特に減圧下での高周波放電によって得られる低温プラズマによる処理が再現性、生産性などの点から好ましく使用される。

ここで使用されるガスは特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フレオン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化窒素、二酸化窒素などが挙げられる。

これらは一種のみならず、二種以上混合しても 使用可能である。前記の中で好ましいガスとの自 は、酸素を含んだものが挙げられ、空気などの自 然界に存在するものであってもよい。さらに好ま しくは、純粋な酸素ガスが密着性向上に有効であ る。さらには同様の目的で前記処理に際しては被 処理基材の温度を上げることも可能である。

一方、薬品処理の具体例としては苛性ソーダな どのアルカリ処理、塩酸、硫酸、過マンガン酸カ

ール、トリエチレングリコール、ペンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェニルセロソル プなどが好ましく用いられる。

さらに第2の発明は前記の第1の発明である透明基体の表面に酸化アンチモン微粒子を含む硬化透明被膜上に無機酸化物からなる透明膜を設けてなることを特徴とする透明成形体に関するものである。

 リウム、重クロム酸カリウムなどの酸処理、芳香 環を有する有機溶剤処理などが挙げられる。

以上の前処理は連続的、または段階的に併用して実施することも充分可能である。薬品処理の中で、とくに密替性向上には、重クロム酸カリウム/硫酸の混液が有効である。

それぞれ最適化されるべきであり実験的に定められるべきものである。本発明の無機酸化物からなる透明膜は、単層であっても多層であってもよいが酸素ガスバリヤー性のある無機酸化物からなる透明膜であることが好ましく、さらには前述被膜の上に第1層として被覆することが特に好ましい。

また本発明の最も好ましい実施態様としては、 酸化アンチモンを含む被膜をあらかじめ分散染料 などを用いて染色したのち、前記の無機酸化物か らなる透明膜を設けてなるものが挙げられる。

 平板の表面において単位面積(cri)あたり、酸素分圧差を1cmHgかけた時の単位時間(sec)あたりに透過する酸素量(cri)である。

かかる無機酸化物の中でも、染色耐光堅牢度向上の観点から、SiO2、AI2 O3、Yb2 O3、ZrO2がとくに好ましく使用される。これらの無機酸化物は他の無機酸化物との混合、さらには重ね合わせによる複層膜化などの種々の実施態様が可能である。

これらの実施態様の中でとくに眼鏡レンズ用に カメラレンズ用に好ましてれる例としては 適用される例としては 適当に組み合わせ、目的に が記の無機物をも併用して、反射防止性を りすることが挙げられる。 さらに好ましい実施 様としては透明基体の表面に形成された酸化 チモン做粒子を5~80重量%含有する被膜を が染料等で染色したのち、前記の反射防止性を付 与せしめたものが挙げられる。

反射防止膜は、単層であつても多層であっても よいが、反射防止効果の点から2層以上の多層膜 が好ましく適用される。

# [実施例]

# 実施例1

# (1) 被コーティング樹脂の調製

- (2) コーティング組成物の調製
- (a) γ グリシドキシプロピルトリメトキシシ ラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中に アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 9 5 . 3 gを仕込み、液温を 1 0 ℃に保ち、マグネチックススターラーで攪拌しながら 0 . 0 1 規定塩酸水溶液 2 1 . 8

かかる反射防止膜を形成する物質としては、本質的に硬度の高い無機物が好ましく使用され金属、金属あるいは半金属の酸化物、フッ化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物、窒化物、硫化物などが挙げられる。

金属酸化物としては、SiO, SiO2, ZrO2, Al2O3, TiO, TiO2, Ti2O3, Yb2O3, MgO, Ta2O5, CeO2, HfO2などが挙げられる。フッ化物としては、MgF2, AlF3, BaF2, CaF2, Na3AlF6, NasAl3F<sub>14</sub>などが挙げられる。金属窒化物としては、Si3N4などが挙げられる。金属窒化物としては、Si3N4などが挙げられる。

金属としてはCr,W,Taなどが挙げられる。 これらの物質は、一種のみならず二種以上を混 合して使用することも可能である。

前記物質を単層または多層の反射防止膜として 形成させる方法には、真空蒸着法、スパッタリン グ法、イオンプレーティング法、イオンビームア シスト法などが挙げられる。

gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、 アーグリシドキシプロピルトリメトキシシランの 加水分解物を得た。

### (b)塗料の調製

前記シラン加水分解物に、メタノール216g、ジメチルホルムアミド216g、フッ素系界面活性剤の.5g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(シェル化学社製 商品名 エピコート827)67.5gを添加混合し、さらにコロイド状五酸化アンチモンゾルA-2550 平均粒子径 60 mμ)270g、アルミニウムアセチルアセトネート13.5gを添加し、充分機拌した後、コーティング組成物とした。

# (3) プラスチック成形体の作製

前記(1)によって得られた被コーティング樹脂に前記(2)で調製したコーティング組成物を引き上げ速度10cm/分の条件で被コーティング樹脂に浸漬塗布し、次いで82℃/12分の予備硬化を行ないさらに93℃/4時間加熱してプラスチック

成形体を得た。

# (4) 性能評価

得られたプラスチック成形体の性能は下記の方法に従って試験を行なった。結果は第1表に示す。 (イ)スチールウール硬度

# 〇 〇 〇 〇 のスチールウールで塗面をこすり、 傷つき具合を判定する。判定基準は、

A…強く摩擦しても傷がつかない。

B…かなり強く摩擦すると少し傷がつく。

C…弱い摩擦でも傷がつく。

ただし、こすり回数は5往復で行なった。

# (口) 密着性

塗膜面に1mmの基材に達するゴバン目を塗膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名"セロテープ"ニチバン株式会社製品)を強くはりつけ、90度方向に急速にはがし、塗膜剥離の有無を調べた。

#### (ハ)透明性

得られたプラスチック成形体を肉眼にてその 透明性を観察した。判定基準は、

### 実施例2

実施例1においてコーティング組成物を第1表 に示す組成物に変える以外はすべて同様に行なっ た。

得られたプラスチック成形体の性能を第1表に示す。

#### 実施例3

実施例1において被コーティング樹脂をポリカーボネート(屈折率=1.58)に変える以外は すべて同様に行なった。

得られたプラスチック成形体の性能を第1表に 示す。

### 比較例1~3

実施例1においてコーティング組成物を第1表に示す組成物に変える以外はすべて同様に行なった。

得られたプラスチック成形体の性能を第1表に 示す。 ○…強い光を当ててもくもりは認められない。 い。

△…強い光を当てるとくもりが認められる。 ×…強い光を当てなくてもくもりが認められる。

### (二)反射干渉縞

得られたプラスチック成形体の下部に思い布を置き、上方10cmの位置より螢光灯を当てて反射光を肉眼で観察し、干渉縞の有無を判定した。

### (ホ)染色性

赤、青、黄3色からなる分散染料染浴を調製し液温を93℃に保ち5分間染色を行なった。 得られた染色成形体をカラーコンピューター (スガ試験機製)にて全光線透過率を測定した。 判定基準は、全光線透過率50%以下を良とした。

### (へ)耐候性

得られたプラスチック成形体を屋外に3ヶ月 曝露し、塗膜の密着性を評価した。

## 第 1 表

例 Na	コーティング組成物(固形分比)	透明性	硬度	密着性	干涉稿	染色性	耐候性
実施例1	GPS/Ep827/Sb <sub>2</sub> $O_5 = 50/50/100$	0.	Α	0	0	0	0
実施例2	GMS/Ep827/Sb <sub>2</sub> $O_5 = 50/50/100$	0	Α	0	0	0	0
実施例3	$GPS/Ep827/Sb_2O_5 = 50/50/100$	0	B	0	0	0	0
比較例1	GPS/Ep827=50/50	0	_ B	0	X	0	×
比較例2	$GPS/Sb_2O_5 = 50/50$	0	_ A	0	Δ	X	0
比較例3	$Ep827/Sb_2O_5 = 50/50$	×	С	0	0	0	0
実施例4	$GPS/ED152/Sb_2O_5 = 50/50/100$	0	Α	0	0	0	0
実施例5	GPS/EPC750/Sb, $O_5 = 50/50/100$	0	Α	0	0	0	0
比較例4	$GPS/Ex-320/Sb_2O_5=50/50/100$	0	Α	0	×	Δ	×
比較例5	GPS/エポキシ化/Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 50/50/100	_	-	_	_	_	-
	ブタジエン						

GPS: アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン

EP827:ピスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180~190)

Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:コロイド状五酸化アンチモン水分散ソル

GMS : r-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

Ep152 :ノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量172~179)

EPC750:水添ピスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量240~740) Ex-320:トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル(エポキシ当量130)

### 実施例4~5、比較例4~5

実施例1においてエポキシ樹脂を表1に示す化 合物に変える以外はすべて同様に行なった。

得られたプラスチック成形体の性能を第1表に示す。ただし、比較例5においては相分離をおこし、コーティング不能であった。

### 実施例6

#### (1) 塗料の調製

実施例1で用いたコーティング組成物中にさらに選移金属化合物としてアセチルアセトンCu (『) 1.1 g を加え、充分攪拌した後、コーティング組成物とした。

#### (2) 透明成形体の作成

実施例1で用いたと同じ活性化ガス処理されたプラスチック基体に、前記(1)で調製したコーティング組成物を引き上げ速度10cm/分の条件で浸漬塗布し、次いで82℃/12分の予備硬化を行ないさらに130℃/2時間加熱して透明成形体を得た。

#### (3) 透明成形体の染色

赤、青、黄3色からなる分散染料染浴を調製し、液温を93℃に保ち、これに前記(2)で得た透明成 形体を10分間浸漬し染色を行なった。得られた 透明成形体は全光線透過率が40%のプラウンに 染色されたものであった。

# (4) 染色耐光堅牢度試験

前記(3)で得られた透明成形体をフェードメーター(スガ試験機(株)製品)に20時間暴露し、 暴露前後の全光線透過率を用い、下式によって耐 光堅牢度を評価した。なお、数値の小さい方が染 色品の耐光堅牢性が優れていることを意味し、遷 移金属化合物を含む被膜が良好なことがわかる。 試験結果は第2表に示す。

#### 耐光堅牢度(%)=

 $\{(T_2-T_1) \div (T_0-T_1)\} \times 100$ 

T0:染色前の全光線透過率

丁1:染色後、暴露前の全光線透過率

T2:染色後、暴露後の全光線透過率

なお被膜の屈折率は1.58を有し、基体と被膜の屈折率の差による虹模様もなく外観は良好で

あった。

# 実施例7

実施例 6 において選移金属化合物をアセチルアセトンNi (Ⅱ) に変える以外はすべて同様に行なった。試験結果を第 2 表に示す。

# 比較例6

実施例6において遷移金属の金属塩を添加せず その他はすべて同様に行なった。試験結果を第2 表に示す。

第 2 表

実験例番号	金 属 塩	試験結果 耐光堅牢度(%)
実施例6	アセチル アセトンCu(Ⅱ)	32.3
実施例7	アセチル アセトンNi(Ⅱ)	28.4
比較例6		38.5

実施例8~11、比較例7

第3表

(A) No	蒸着物質	試験結果			
,,,,,,		耐光堅牢度(%)			
実施例8	SiO2	11.4			
実施例9	A12 03	12.9			
実施例10	Y b 2 O3	4.0			
実施例 1	ZrO2	26.3			
比較例7	_	46.0			

実施例12~13、比較例8

実施例8において(2)の無機酸化物を第4表に示すとおりの多層膜に変える以外はすべて同様に行なった。

得られた透明成形体はいずれも赤紫色の反射干渉色を有する良好な反射防止透明成形体であった。他の試験結果は第4表に示す。なお、比較例として無機酸化物を被覆していないものについても試験した。

### (イ)スチールウール硬度

# 〇 〇 〇 〇 の スチールウールで 塗面をこすり、 傷つき 具合を判定する。判定基準は、

### (1) コーティング物の染色

前記実施例1とまったく同様にして得られたコーティング物を赤、青、黄3色からなる分散染料浴を調製し染浴を93℃に保ち5分間染色を行なった。得られたコーティング物は全光線透過率が50%のプラウン染色されたものであった。

# (2) 透明成形体の作製

前記(1)によって得られた染色コーティング物を前処理としてイオンビームクリーニングを行ないSiO2、Al2 O3、Yb2 O3、ZrO2をそれぞれ真空蒸着法で光学的膜厚をス/2(えは521nm)に設定して、両面に被覆させた。なお、比較例として無機酸化物を被覆させないものについても試験した。

# (3) 染色耐光堅牢度試験

実施例6の方法に従って、まったく同様に行なった。試験結果を第3表に示す。ただし、テストは実施例6と同一日ではない。

A…強く摩擦しても傷がつかない。

B…かなり強く摩擦すると少し傷がつく。

C…弱い摩擦でも傷がつく。

ただし、こすり回数は20往復で行なった。

#### (口)密替性

塗膜面に1mmの基材に達するゴバン目を被膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘替テープ(商品名"セロテープ"ニチバン株式会社製品)を強く貼り付け、90度方向に急速にはがし、被膜剥離の有無を調べた。

#### (ハ)外観

得られた透明成形体を肉眼にてその透明性、着 色度を観察した。

#### (二)耐光堅牢度

実施例6と同様に行なった。ただし、テスト日 は実施例6とは同一日ではない。

無	显示		22.8		19.6		良好 46.0
笳	誤						良好
	窓		良		良好		良好
輯	スチールウ	一ル硬度	¥		∢		Ф
	蒸着物質米		A12203/Zr02/Si02	-7/4/3/2/3/4	A12 2 03/Y b 2 03/S 1 02	- 3/4/3/2/3/4	1
	至る		実施例12		実施例13		比較例8
	縣結	試験	試 験 特     報       スチールウ     密着     外観     耐       一ル硬度     性     堅中度	試 験     結 果       スチールウ     密着     外観     耐       一ル硬度     性     壁牢度       A     良好     22.	試 験 特 果       スチールウ     密着 外観 耐       一ル硬度 性     壁牢度       A 良好 良好 22.	試 験     結 無       スチールウ     密着     外観     耐       一ル硬度     性     壁牢度       A     良好     良好     22.       A     良好     良好     19.	A

Ε

52

\*

実施例14

# (1) 反射防止膜の作製

得られた反射防止プラスチック透明成形体の反射干渉色はグリーンを呈し、全光線透過率は98%であった。

# (2) 性能評価

得られたプラスチック透明成形体の性能は下記 の方法に従って試験を行なった。結果は第5表に 示す。

# (イ)スチールウール硬度

# 0 0 0 0 のスチールウールで塗面をこすり、 傷つき具合を判定する。判定基準は、

A…強く摩擦しても傷がつかない。

B…かなり強く摩擦すると少し傷がつく。

C…弱い摩擦でも傷がつく。

なお、こすり回数は20往復で行なった。

# (口)密碧性

表

4

涨

塗膜面に1㎜間隔の基材に達するゴバン目を 塗膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名"セロテープ"ニチバン株式会社製品)を強くはりつけ、90度方向に急速にはがし、塗膜剥離の有無を調べた。

# (ハ)透明性

得られたプラスチック透明成形体を肉眼にで その透明性を観察した。判定基準は、

〇…強い光を当ててもくもりは認められない。

△…強い光を当てるとくもりが認められる。

×…強い光を当てなくてもくもりが認められる。

# (二)反射干涉輪

得られたプラスチック成形体の下部に黒い布を置き、上方10cmの位置より螢光灯を当てて反射光を肉眼で観察し、干渉納の有無を判定した。

(ホ)耐候性

得られたプラスチック成形体を屋外に3ヶ月 暴露し、塗膜の密着性を評価した。

#### 実施例15

実施例14においてコーティング組成物を第5 表に示す組成物に変える以外はすべて同様に行なった。

得られたプラスチック成形体の性能を第5表に 示す。

# 比較例9~11

実施例14においてコーティング組成物を第5 表に示す組成物に変える以外はすべて同様に行なった。

得られたプラスチック成形体の性能を第5表に 示す。

# 比較例12

実施例14においてコーティング組成物の塗布をせず、そのほかはすべて同様にして反射防止性を有するプラスチック成形体を得た。

得られたプラスチック成形体の性能を第5表に 示す。

第 5 表

Ø N₀.	コーティング組成物(固形分比)	透明性	硬度	密着性	干涉稿	耐候性
実施例14	GPS/Ep827/Sb205 = 50/50/100 O A O				0	0
実施例15	GPS/GMS/Ep827/Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 25/25/50/100	0	Α	0	0	0
比較例9	GPS	0	С	0	×	×
比較例10	GPS/Ep827/MS=50/50/100	0	Α	0	×	×
比較例11	GPS/Ep827=10/90	0	С	0	0	×
比較例12	_	0	С	0	0	×

**GPS** : アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン **GMS** : アーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

EP827:ピスフェノールA型エポキシ樹脂

 $Sb_2O_5$ :コロイド状五酸化アンチモン水分散ゾル

MS : メタノールシリカゾル

### 「発明の効果]

特許出願人 東レ株式会社